



TITLE:

新規な低配位典型元素化合物の合成とその性質

AUTHOR(S):

笹森, 貴裕

CITATION:

笹森, 貴裕. 新規な低配位典型元素化合物の合成とその性質. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2015, 2014: 1-2

ISSUE DATE:

2015-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/197657>

RIGHT:

新規な低配位典型元素化合物の合成とその性質

Synthesis of Novel Low-coordinated Compounds of Main Group Elements

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系有機元素化学研究領域・笹森貴裕

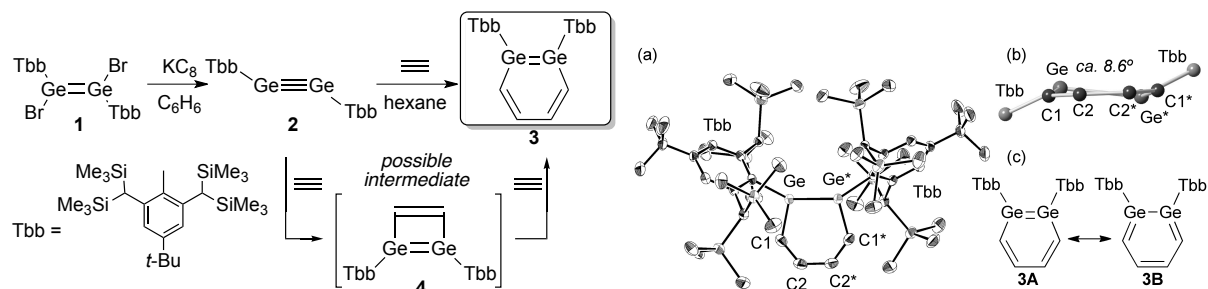
背景と目的

ベンゼンの構成炭素原子をケイ素やゲルマニウムなどの重元素で置き換えた「重い芳香族化合物」は、その構造・物性がベンゼンと比べてどのように異なるか、あるいはそれらの芳香族性についてどのように評価すべきであるか、など様々な観点から興味を持たれている化学種である。今回、Tbb 基 (4-*t*-Bu-2,6-bis[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl) を有する安定なジゲルミン (ゲルマニウム-ゲルマニウム三重結合化合物) を合成・単離し、これに対しアセチレンガスを反応させたところ、対応する 1,2-ジゲルマベンゼンが安定な化合物として得られた。

検討内容

X線結晶構造解析により明らかとなった Tbb 基置換 1,2-ジゲルマベンゼンの構造パラメータに関して、実験データの精度を確認する目的で、Gaussian09 を用いた構造最適化 (B3PW91/6-31G(2d,p)) を行った。また、1,2-ジゲルマベンゼンの芳香族性を調べる目的で NICS 計算を含む各種 NMR 化学シフト値の計算、および水素化反応熱の計算を行った (GIAO-B3PW91/6-311G(3df,p)//B3PW91/6-311G(3d,p))。

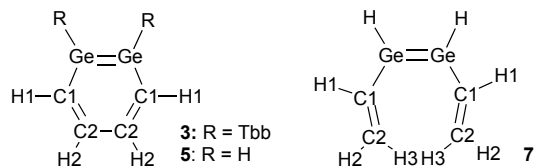
結果と考察



上手に示す方法でジゲルマベンゼン **3** を合成することに成功した。また、その分子構造は、 $\text{Ge}=\text{Ge}$ 部位が若干折れ曲がった構造であることが分かった。観測された構造パラメータは、 $\text{Ge}-\text{Ge}^*$, 2.3117(6) Å; $\text{Ge}-\text{C1}$, 1.897(3) Å; $\text{C1}-\text{C2}$, 1.359(5) Å; $\text{C2}-\text{C2}^*$, 1.417(7) Å であり、図に示す **3A**, **3B** のような共鳴構造が示唆された。この結合距離がX線結晶構造解析におけるディスオーダーの影響を受けていないことを示すため、理論計算による構造最適化 (B3PW91/6-31G(2d,p)) を行ったところ、 $\text{Ge}-\text{Ge}^*$, 2.313 Å; $\text{Ge}-\text{C1}$, 1.885 Å; $\text{C1}-\text{C2}$, 1.370 Å; $\text{C2}-\text{C2}^*$, 1.419 Å という観測値に近い構造に最適化されたことから、この共鳴構造が強く指示された。また、ジゲルマベンゼンの Ge_2C_4 六員環は、平面構造ではなく $\text{Ge}=\text{Ge}$ 部分で若干トランスベントした構造が安定構造であることが分かり、X線での観測結果が支持された。

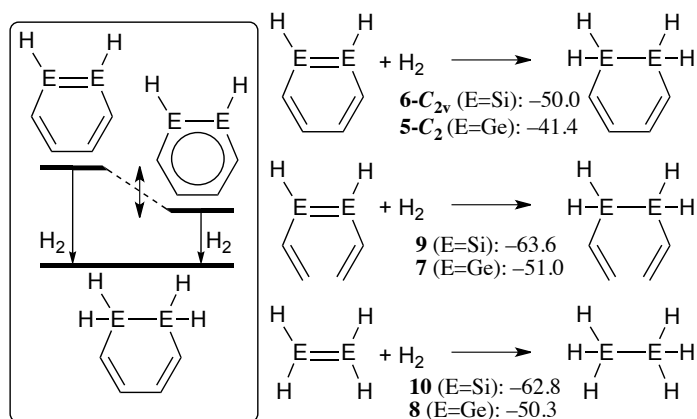
Table 1. Experimentally observed and calculated NMR shifts and NICS values for 1,2-digerma-benzenes (**3**, **5-C₂**) and 1,2-divinyldigermene **7**. ^aGIAO-B3PW91/6-311G(3df,p)//B3PW91/6-31G(2d,p) ^bGIAO-B3PW91/6-311G(3df,p)//B3PW91/6-31G(3d,p).

	3 (exp.)	3 (calcd.) ^a	5-C₂ ^b	7 ^b
δ _{H1} [ppm]	8.41	8.59	8.99	6.99, 7.20
δ _{H2} [ppm]	7.89	8.14	8.33	6.70, 6.76
δ _{H3} [ppm]	---	---	---	6.30, 6.44
δ _{C1} [ppm]	157.4	164.0	160.1	148.6, 147.2
δ _{C2} [ppm]	137.0	140.6	141.5	140.4, 140.8
NICS(0)	---	-6.81	-7.54	---
NICS(1)	---	-7.23	-8.54	---



また、リアルモデルおよびH置換モデルについて、NMR化学シフト値およびNICS値を計算した (Table 1)。その結果、芳香族プロトンは 8ppm よりも低磁場に現れることが実験的にも理論的にも示され、その環電流効果が存在することが指示された。また 1,2-ジゲルマベンゼンの NICS 値も、十分芳香族性を示す値であった。

さらに、ケイ素の系との比較をする目的で、H置換モデルに関して、1,2-ジシラベンゼン、1,2-ジゲルマベンゼンについて各種理論計算 (MP2/6-311G(3d,p)) を行った。H置換 Si=Si および Ge=Ge 化合物 (**10** および **8**) の水素加熱と比較し、ビニル置換体 (**9** および **7**) の水素化熱はほぼ同程度であった。一方、1,2-ジシラベンゼン **6**、1,2-ジゲルマベンゼン **5** の水素加熱は、それぞれ 10 kcal/mol 程度小さいものであった。すなわち、1,2-ジシラベンゼンも 1,2-ジゲルマベンゼンも、ともに約 10 kcal/mol 程度の芳香族安定化の寄与があると考えられる。



以上の結果から、1,2-ジゲルマベンゼンは、その Ge=Ge 部位で非平面構造を有しているにもかかわらず、十分な芳香族性を示すユニークな化学種であることが分かった。

参考論文 : T. Sasamori, T. Sugahara, T. Agou, J.-D. Guo, S. Nagase, R. Streubel, N. Tokitoh, *Organometallics*, in press (DOI: 10.1021/om501204u)